(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

УДК: 546.33:66.061 10.70769/3030-3214.SRT.3.1.2025.14

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ ЛИТИЯ

Рахимбаев Берик Сагидоллаулы
Советник ТОО "Огневский ГОК", к.т.н., чл.-корр. МАИН, Алматы, Казахстан
E-mail: berikrakh@gmail.com

Хасанов Абдурашид Салиевич
Заместитель главного инженера по науке и инновациям Алмалыкского АО «КМК», Алмалык, Узбекистан
E-mail: abdurashidsoli@mail.ru

Туробов Шахриддин Насриддинович
Доцент, Навоийский государственный горно-технологический университет, Навои, Узбекистан
E-mail: sh.turobov@srt-journal.uz

Комилов Ботир Аскар угли
Ассистент кафедры «Геология и горное дело» Каршинского инженерно-экономического института, Карши, Узбекистан
ORCID ID: 0009-0000-0873-5472

Аннотация. *В данной статье рассматриваются современные методы экстракции лития из природных и техногенных источников. Проведен анализ различных литийсодержащих минералов, а также технологических процессов их переработки. Особое внимание уделено кинетике экстракции лития с использованием жидкостных экстрагентов. Исследованы факторы, влияющие на эффективность процесса, и предложены методы оптимизации. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологий добычи лития в промышленном масштабе.*

Ключевые слова: *литий, экстракция, литиевые минералы, технологические процессы, жидкостная экстракция, кинетика экстракции.*

LITIY EKSTRAKSIYASI KINETIKASINI O‘RGANISH

Rahimbayev Berik Sagidollauly
TOO "Огневский ГОК" maslahatchisi, texnika fanlari nomzodi, MAIN akademik korrespondenti, Almati, Qozog'iston

Xasanov Abdurashid Salievich
Olmaliq “KMK” AJ Bosh muhandisining ilm fan va innovatsiyalar bo‘yicha o‘rinbosari, Olmaliq, O‘zbekiston

Turobov Shahriddin Nasriddinovich
Dotsent, Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti, Navoiy, O‘zbekiston

Komilov Botir Asqar o‘g‘li
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti Geologiya va konchilik kafedrasi assistenti, Qarshi, O‘zbekiston

Annotatsiya. *Ushbu maqolada tabiiy va texnogen manbalardan litiy ekstraktsiyasi usullari ko‘rib chiqiladi. Turli litiyli minerallar va ularning qayta ishlash texnologiyalari tahlil qilinadi. Ayniqsa, suyuqlik ekstraktsiyasi jarayonida litiy ajratib olish kinetikasiga alohida e’tibor qaratiladi. Tadqiqot natijalariga ko‘ra, ekstraktsiya samaradorligiga ta’sir qiluvchi omillar o‘rganilib, jarayonni optimallashtirish bo‘yicha takliflar berilgan. Olingan natijalar sanoat sharoitida litiy qazib olish texnologiyalarini takomillashtirish uchun foydalidir.*

Kalit so‘zlar: *litiy, ekstraktsiya, litiyli minerallar, texnologik jarayonlar, suyuqlik ekstraktsiyasi, ekstraktsiya kinetikasi.*

STUDY OF LITHIUM EXTRACTION KINETICS

Rakhimbaev Berik Sagidollauly
Advisor of "Ognevsky GOK" LLP, PhD in Engineering, Corresponding Member of MAIN, Almaty, Kazakhstan

Khasanov Abdurashid Salievich
Deputy Chief Engineer for Science and Innovations, Almalyk JSC KMK, Almalyk, Uzbekistan

Turobov Shahriddin Nasriddinovich
Docent, Navoi State Mining and Technology University, Navoi, Uzbekistan

Komilov Botir Askar ugli
Assistant, Department of Geology and Mining, Karshi Engineering-Economics Institute, Karshi, Uzbekistan

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

Abstract. *This article examines modern methods of lithium extraction from natural and technogenic sources. An analysis of various lithium-containing minerals and their processing technologies is presented. Special attention is given to the kinetics of lithium extraction using liquid extractants. The factors affecting the efficiency of the process are studied, and optimization methods are proposed. The obtained results can be used to improve lithium extraction technologies on an industrial scale.*
Keywords: *lithium, extraction, lithium minerals, technological processes, liquid extraction, extraction kinetics.*

Введение. Одним из значимых химических элементов современных технологий является литий. Литиевые источники тока играют ключевую роль в беспилотных устройствах, возобновляемой энергетике, электротранспорте и других сферах. Литий находит своё применение не только в производстве литий-ионных аккумуляторов, но также при изготовлении особо качественных стёкол, керамических изделий, в смазочных материалах, в металлургии и атомной промышленности. Спрос на литий непрерывно растёт и превышает ограниченное его производство, что приводит к повышению его стоимости.

Отставание в производстве лития от его спроса обусловлено сложностью и многоступенчатостью процессов извлечения этого металла из природного и техногенного сырья. Основные запасы лития находятся в морской воде, однако из-за низкой концентрации в этом источнике добыча лития в современных условиях является экономически нецелесообразной. Только небольшая часть лития встречается в более концентрированных и компактных формах, таких как литиевая руда, соляные озера, геотермальные воды и различные техногенные рассолы.

Анализ литературы и методы. Долгое время литий добывался преимущественно из руды, но сейчас многие из наиболее прибыльных месторождений уже исчерпаны или активно разрабатываются. На первое место выходят литиевые рассолы, хотя здесь возникает серьезная проблема с селективным извлечением лития. Эти рассолы чаще правильнее называть натриевыми, кальциевыми или магниевыми, поскольку они в основном содержат именно эти элементы. Концентрация лития в рассолах обычно не превышает 0,5 г/л, в то время как другие щелочные и щелочноземельные металлы могут содержаться в десятках и сотнях граммов. Низкое содержание лития и его похожесть на свойства других макрокомпонентов рассолов затрудняют его извлечение. Традиционные методы карбонатного осаждения требуют предварительного концентрирования лития и удаления сопутствующих ионов, что становится экономически нецелесообразным в большинстве климатических условий, за исключением аридных регионов.

Минеральное литиевое сырьё как правило классифицируют по содержанию в них тех или иных пород. Примеры литийсодержащих минералов и их характеристики представлены в таблице 1. Амблигонит, эвкриптит, лепидолит, петалит, сподумен и циннвальдит относятся к пегматитам, а гекторит и ядарит – к глиноподобным минералам. С точки зрения промышленности, наибольшую экономическую ценность представляют месторождения, содержащие сподумен — минерал, который занимает лидирующие позиции в мировых запасах лития. Интересно отметить, что в пределах одного месторождения обычно можно обнаружить разнообразные литиевые минералы, среди которых, в частности, выделяется эвкриптит. Этот минерал, обладающий высоким содержанием лития, является результатом естественных геологических процессов и представляет собой вторичный продукт, который формируется в процессе преобразования сподумена. Это разнообразие минералов в месторождении открывает дополнительные возможности для добычи и переработки лития, способствуя более эффективному использованию природных ресурсов и увеличению экономической выгоды для горнодобывающих компаний.

Содержание лития, указанное для каждого минерала, относится к «чистым» образцам; при этом реальное качество месторождения может сильно варьироваться в зависимости от доли пустой породы, наличия других ценных или

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

мешающих добыче компонентов, транспортной доступности и климатических условий. По этим показателям многие казахстанские месторождения уступают, например, австралийским. Однако истощение наиболее прибыльных месторождений в других странах стимулирует переход к разработке менее рентабельных месторождений, характерных для Казахстана.

Таблица 1.

Общие характеристики литийсодержащих минералов

Название	Формула	Содержание Li, % масс.	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, кг/м3
Эвкриптит	$LiAlSiO_4$	5,51	6,5	2,6-2,7
Сподумен	$LiAlSi_2O_6$	3,73	6,5-7	3,1-3,2
Петалит	$LiAlSi_4O_{10}$	2,09	6-6,5	2,4-2,5
Лепидолит	$KLi_2Al(Al,Si)_3O_{10}(F,OH)_2$	3,58	2,5-3	2,8-2,9
Амблигонит	$(Li,Na)AlPO_4(F,OH)$	3,44	5,5-6	3,0-3,1
Циннвальдит	$KLiFe_2+Al(AlSi_3)O_{10}(F,OH)_2$	1,59	3,5-4	2,9-3,0
Жадарит	$LiNaSiB_3O_7(OH)$	3,16	4-5	2,5
Гекторит	$Na_{0,3(}Mg,Li)3Si_4O_{10}(OH)_2$	0,53	1-2	2,5

Результаты и обсуждение. В настоящее время наблюдается заметный тренд на развитие технологий, ориентированных на избирательное извлечение лития. Эти технологии позволяют значительно снизить энергозатраты на стадии концентрирования рассолов и устранения мешающих ионов. Особенно активно развиваются методы жидкостной экстракции, сорбции и различные мембранные процессы.

С промышленной точки зрения, наиболее перспективным направлением являются методы жидкостной экстракции, так как они позволяют достичь высокой производительности при низких энергозатратах и относительно простом аппаратурном оснащении.Процесс экстракции лития системами на основе $FeCl_3$ и ТБФ можно разделить на несколько этапов:

1) Экстракция, в ходе которой литий замещает катион в органическом комплексе. Этим катионом может быть не только H+, но и Na+, K+, Mg2+, в зависимости от того, подвергалась ли органическая фаза омылению/регенерации перед этапом экстракции. Помимо извлечения лития может происходить экстракция других катионов.

$Li^+_{водн.}+FeCl_4^-{}_{водн.}+nТБФ_{орг.}=LiFeCl_4{\cdot}nТБФ_{орг.}$

$Mg^{2+}_{водн.}+2FeCl_4^-{}_{водн.}+nТБФорг.=Mg(FeCl_4)_2{\cdot}nТБФ_{орг.}$

2) Промывка, в ходе которой происходит удаление Mg^{2+}, $B(OH)_3$, Na^+ и K^+. Параллельно с промывкой происходит частичное вымывание лития из органической фазы.

$H^+_{водн.}+1/2\ Mg(FeCl_4)_2{\cdot}nТБФ_{орг.}=HFeCl_4{\cdot}nТБФ_{орг.}+1/2\ Mg^{2+}_{водн.}$

3) Реэкстракция, в ходе которой происходит полное удаление Li^+ из экстракта.

$H^+_{водн.}+LiFeCl_4{\cdot}nТБФ_{орг.}=HFeCl_4{\cdot}nТБФ_{орг.}+Li^+_{водн.}$

4) Регенерация экстрагента/омыление, в ходе которой экстрагент подвергается обработке щелочами или карбонатами для замещения H^+ в органическом комплексе на менее литий-конкурентные ионы с целью повышения эффективности экстракции.

$Na^+_{водн.}+OH^-_{водн.}+HFeCl_4{\cdot}nТБФ_{орг.}=NaFeCl_4{\cdot}nТБФ_{орг.}+H2O_{водн.}$

Для приготовления водных и модельных растворов использовались безводные соли $LiSO_4$, NaCl, KCl чистотой более 99%, безводные щелочи – LiOH (>98,4%), NaOH (>99,1%), KOH (>95%). Для создания кислой среды, реэкстракции и нейтрализации использовалась соляная кислота «О.С.Ч.» ГОСТ 20-4.

Измерение концентраций катионов щелочных металлов проводилось методомпламенной фотометрии на приборе ФПА-2; методом масс-спектрометрии на приборе Optima ICP-MS. Перед измерением концентрации металлов в водных растворах аликвота анализируемого раствора промывалась чистым гексаном для удаления нелетучих органических примесей с последующей вакуумной сушкой для удаления летучих примесей, после чего полученные

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

образцы разбавлялись дистиллированной водой. Концентрация металлов в органических фазах определялась путём реэкстракции в 1 моль/л раствор HCl марки «О.С.Ч.». Пробоподготовка полученного реэкстракта проводилась по выше приведённой методике.

Аликвотную часть раствора титровали раствором HCl (0,1 моль/л) в присутствии индикатора бромтимолового синего до перехода цвета индикатора: синий – жёлтый. Вычисление концентрации OH^- проводилось согласно закону эквивалентов по классической формуле.

ИК-Фурье спектры измеряли на спектрометре JASCO FT/IR-6600 на приставке ATR PRO ONE Technologies с алмазным кристаллом PKS-D1F методом ATR в диапазоне 4000-250 $см^{-1}$.

Водные фазы представляли собой водные растворы солей и/или щелочей в широком диапазоне концентраций. Органические фазы состояли из растворителя и экстрагентов. Экстракция проводилась путём автоматического интенсивного перемешивания на ротаторе водных и органических фаз в закрытых стеклянных виалах в течении 2 минут (предварительно определялось время необходимое для установления экстракционного равновесия). Расслаивание фаз проводили при центрифугировании в течении 5 минут при 6000 об/мин. Из каждой фазы отбирали пробы для определения концентрации катионов металлов. Коэффициенты распределения металлов (D_M) рассчитывали по формуле:

$$D_M = \frac{[M^+]_{орг}}{[M^+]_{водн}} \quad (1)$$

где $[M^+]_{орг.}$ – равновесная концентрация катионов металла в органической фазе,

$[M^+]_{водн.}$ – равновесная концентрация катионов металла в водной фазе, M^+ – Li^+, Na^+, K^+.

Коэффициенты разделения металлов ($\beta_{Li/M}$) рассчитывали по формуле:

$$D_M = \frac{D_{Li}}{D_M} \quad (2)$$

где D_{Li} – коэффициент распределения лития, D_M – коэффициент распределения

металла, M – Na^+ или K^+. При условии, что $D_{Li} > D_M$.

Степень извлечения лития (X_{Li}), полученную при лабораторном моделировании процесса экстракционного разделения, рассчитывали по формуле:

$$X_{Li} = \frac{C_{\overline{Li}}^{0} - C_{\overline{Li}}^{*}}{C_{\overline{Li}}^{0}} \cdot 100\% \quad (3)$$

где C_{Li} – концентрация лития в равновесной водной фазе

$C_{\overline{Li}}^{0}$ - концентрация лития в исходном водном рассоле.

Массовую долю металлов (Wi) для продуктов лабораторного моделирования процесса экстракционного разделения рассчитывали по формуле:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{N}} \cdot 100\% \quad (4)$$

где mi – масса i-го компонента, N – количество компонентов.

Моделирование процесса экстракционного извлечения лития методом простого противотока проводилось на трёх противоточных ступенях при соотношении объёмов фаз O:B = 1:1 в пластиковых пробирках с завинчивающейся крышкой объёмом 15 $см^3$ с перемешиванием фаз вручную, водная и органическая фаза подавались порциями по 3 $см^3$. Время перемешивания фаз – 2 мин.

Моделирование процесса экстракционного извлечения лития методом полного противотока проводилось на трёх ступенях экстракции, двух ступенях промывки и на одной ступени реэкстракции, в пластиковых пробирках с завинчивающейся крышкой объёмом 15 $см^3$ с перемешиванием фаз вручную. Время перемешивания фаз – 2 мин. Соотношение объёмов фаз O:B варьировалось.

Лабораторный демонстрационный каскад включал 6 единичных центробежных экстракторов ЭЦ33Ф. Использовались перистальтические насосы BT100-2J с головкой YZ1515x. Для подачи в каскад водных растворов использовали силиконовые трубки с внутренним диаметром 4 мм, для подачи органических – трубки FLURAN F-5500-A 16#.

Изучение механизма экстракции лития из сернокислых растворов основывается на совокупности таких методов, как измерение межфазного натяжения, изучение кинетики процессов экстракции рения и т.д.

Целью дальнейших исследований явилось

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

изучение кинетики экстракции лития ТБФ из сернокислых растворов методом диффузионной ячейки [1] с перемешиванием.

Кинетические кривые процесса экстракции лития ТБФ из сернокислых растворов с различной концентрацией рения приведены на рисунке

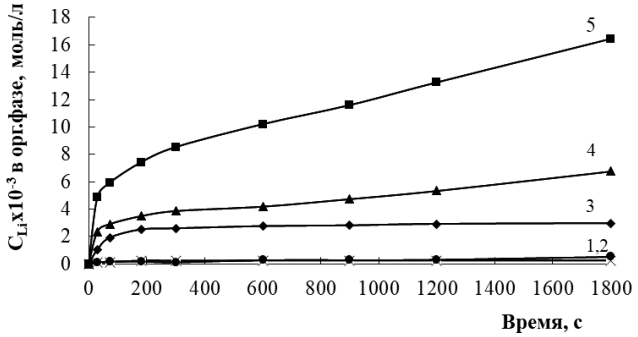

Рис.1. Кинетические кривые процесса экстракции лития в зависимости от его концентрации в растворе.

Обозначение кривых – C_{Li}, моль/л в исходном растворе: 1 - 0,0005; 2 - 0,001; 3 - 0,005; 4 - 0,01; 5 - 0,05.

Кривые показывают, что в начальный момент контактирования фаз наблюдается прямолинейная зависимость содержания лития в экстракте от его концентрации в исходном растворе, что подтверждает гетерогенный характер лимитирующей стадии экстракционного процесса. Постепенно происходит некоторое замедление скорости массообмена и искривление кинетических кривых.

По наклону касательных к кинетическим кривым при $\tau \to 0$ были рассчитаны скорости (V_0) лимитирующего поверхностного процесса. Расчет скорости осуществляли по методике, описанной в работе [1].

Кажущаяся скорость, лимитирующая процесс экстракции рения, протекающий на поверхности раздела фаз, увеличивается с ростом его концентрации в исходном растворе (рисунок 2, таблица 2).

Исходя из полученных данных, были рассчитаны кажущиеся константы скорости реакции процесса экстракции лития (таблица 2). Относительное постоянство величин констант в значительном диапазоне концентраций лития в исходном растворе подтверждает первый порядок экстракции по металлу.

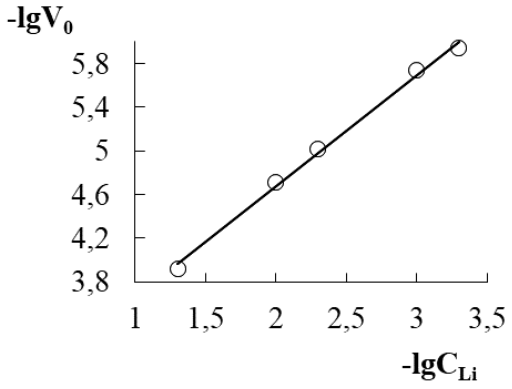

Рис.2. Зависимость скорости экстракции рения от его концентрации в исходном растворе.

Таблица 2.

Зависимость скорости и константы скорости экстракции лития от его концентрации в исходном растворе

Концентрация лития в исходном растворе C_0, моль/л	Скорость экстракции лития V_0, $\times 10^{-5}$, моль/л·с	Константа скорости экстракции (KS), $\times 10^{-5}$, м/с
0,0005	0,11	2,20
0,001	0,18	1,80
0,005	0,95	1,90
0,01	1,95	1,95
0,05	12,0	2,40

Заключение. Экстракция лития является одним из стратегически важных направлений современной промышленности и технологий. В данном исследовании были проанализированы существующие методы добычи лития, в частности, его извлечение из литиевых руд и техногенных источников. Полученные результаты показывают, что эффективное извлечение лития из природных и вторичных ресурсов с низкой концентрацией остается актуальной проблемой.

В ходе работы была изучена кинетика экстракции лития, а также проанализирована эффективность различных реагентов. В частности, методы экстракции с использованием $FeCl_3$ и ТБФ показали высокие результаты. Кроме того, были определены оптимальные условия и факторы, влияющие на процесс извлечения лития в лабораторных условиях, что открывает возможности для повышения эффективности промышленного производства.

(E) ISSN: 3030-3214
Volume 3, № 1
2025

В целом, исследование вносит важный научный вклад в развитие технологий извлечения лития. В будущем приоритетными направлениями должны стать повышение энергетической эффективности процессов и разработка экологически безопасных методов добычи.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абайдильдинов М.С., Букуров Т.Н., Шарипова А.С., Абишева З.С., Бочевская Е.Г. Изучение кинетики экстракции рения из сульфатно-нитратных растворов //КИМС. - 2002. - № 3 - С. 6 - 11.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М., 1974. – С. 35 - 50.
3. Рахимбаев , Б. С., Пирматов , Э. А., & Хасанов , А. С. (2024). ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ. Sanoatda raqamli texnologiyalar, 2(4), 25-30. https://doi.org/10.70769/3030-3214.SRT.2.4.2024.38
4. Рахимбаев , Б. С., Хасанов , А. С., & Пирматов , Э. А. (2024). ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЕВЫХ РУД. Sanoatda raqamli texnologiyalar, 2(4), 31-38. https://doi.org/10.70769/3030-3214.SRT.2.4.2024.39